

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-509101
(P2000-509101A)

(43)公表日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)	
C 2 3 C	14/56	C 2 3 C	14/56	B
	14/06		14/06	A
H 0 1 G	9/00	H 0 1 G	9/04	3 4 0
	9/04		9/24	B
	3 4 0			

審查請求 有 予備審查請求 有 (全 28 頁)

(21)出願番号	特願平9-535174	(71)出願人	ザクトリー アクティオネルノエ オプシ エストボ "ロス リミテッド" ロシア共和国 125319 モスクワ アピア ツイ オンヌイ d. 5
(86) (22)出願日	平成8年4月26日(1996.4.26)	(72)発明者	リヤザントセフ, セルゲイ, ニコラビイッ チ
(85)翻訳文提出日	平成10年10月5日(1998.10.5)		ウクライナ 280000 クメルニトスキ ユーエル, オクティアプラスカヤ 46-61
(86)国際出願番号	P C T / R U 9 6 / 0 0 1 0 4	(72)発明者	ユルケビッチ, イゴル, ニコラビイッ チ ウクライナ 280000 クメルニトスキ ユーエル, バナサ ミルノゴ 36-135
(87)国際公開番号	WO 9 7 / 3 7 0 5 2	(74)代理人	弁理士 秋元 輝雄
(87)国際公開日	平成9年10月9日(1997.10.9)		
(31)優先権主張番号	9 6 1 0 6 0 0 8		
(32)優先日	平成8年4月3日(1996.4.3)		
(33)優先権主張国	ロシア (R U)		
(31)優先権主張番号	9 6 1 0 6 0 0 9		
(32)優先日	平成8年4月3日(1996.4.3)		
(33)優先権主張国	ロシア (R U)		

最終頁に統ぐ

(54) [発明の名称] 重解コンデンサの多孔質被覆およびカソードフィルムを形成するための方法および装置

(57) 【要約】

フィルムが連続して移動する間に、真空積層法によってアルミのベース上に多孔質層が積層される。その後、空化チタンの層が窒素またはアンモニア雰囲気的に形成される。この技術的な成果として、最も開発された可能性のある表面と中での高い侵食抵抗と、およびカソード電解質接合部での低い電気的抵抗とをソードフィルムが得られる。真空積層法によってストリップ上に多孔質表面を形置は、真空チャンバーと、蒸発器と、ストリップを移送するための上側および下側ローラおよび偏向ローラとを備える。この技術的な成果として、最大の多孔性をトリップに折り目を形成しない、円柱構造で幅広の（即ち、150mm以上の）ブを形成できる。この結果は、作動部分の配置と、積層領域の入り口および出口射角が0-10°であるのに対して、前記フィルム上への蒸発流の入射角が40°であることと、ガイドローラの円筒状表面に形成されたヘリンボン様の溝とによられる。

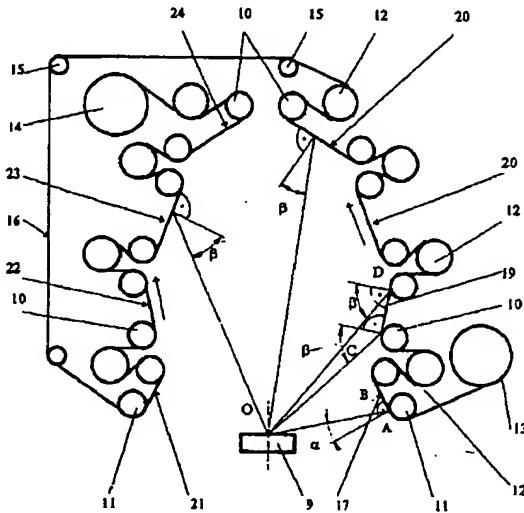


FIG. 7

【特許請求の範囲】

1. アルミフィルム上に真空積層法によってチタン多孔質層を形成する工程を有するカソードフィルムの製造方法において、

前記積層法は、

蒸発器上300から700mmの位置にあるアルミフィルムの連続移動および前記フィルム上の蒸発流の $50 \pm 10^\circ$ の入射角と、

0.01±0.5paの真空チャンバ圧力と、

300から550℃の縮合温度と

で行われるチタン電子ビーム蒸着法によって提供され、

その後、0.01-0.5paの圧力の窒素またはアンモニア雰囲気中のチタン蒸着によって窒化チタン層が形成されることを特徴とする方法。

2. 請求項1の電解コンデンサのカソードフィルムの製造方法において、

前記窒化チタン層の形成は、0.01-1.0paの圧力の窒素またはアンモニア雰囲気中のチタン・ターケット・カソード・スパッタ法によって提供されることを特徴とする方法。

3. 真空チャンバと、蒸発器と、上側および下側のガイドローラおよびストリップ移送用の偏向ローラとを有し、前記ガイドローラと偏向ローラが冷却円筒型に形成されて前記蒸発器上に配設され、前記ローラを迂回する前記ストリップが前記ガイド間のストリップ部分となる多角形の線を形成する、ストリップ上への多孔質表面の形成装置において、

前記上側ガイドローラ間の前記ストリップ部分は、前記蒸発器の中心からこれらの部分の任意の点に至る直線が、この点の垂線に対して $40-60^\circ$ の角度を形成するように、前記蒸発器の上側に配置され、そして

前記下側ガイドローラ間の前記ストリップ部分は、前記蒸発器の中心とこれらの部分の任意の点とを結ぶ直線が、この点の垂線に対して $0-10^\circ$ の角度を

形成するように、前記蒸発器の上側に配置されることを特徴とする装置。

4. 請求項1の装置において、

前記下側ガイドローラは、ローラ円筒表面上のヘリンボン様の溝によって提

供されることを特徴とする装置。

5. アルミのベース上にチタンの多孔質層を有する、電解コンデンサのカソードフィルムであって、

塗化チタン層がその上に積層されることを特徴とするカソードフィルム。

6. 請求項3のカソードフィルムにおいて、

チタンの多孔質層の厚みは0.5-5.0mmであり、前記チタンの多孔質層の結晶粒および結晶塊上の凸部と凹部は0.01-0.1mmであり、合計の多孔性は25-50%であり、

塗化チタン層は0.05-3.0mmであり、塗化チタン粒は0.01-1.0mmであり、塗化チタン上の凸部と凹部の高さは0.005-0.5mmであることを特徴とするカソードフィルム。

【発明の詳細な説明】

名称 電解コンデンサの多孔質被覆およびカソードフィルムを形成するための方法および装置

本発明は、電解コンデンサの製造技術、特にアルミ電解コンデンサのカソードフィルム、その製造方法、および真空積層法により連続的に移動するストリップ上へ多孔質表面を形成する装置に関し、この技術はアルミフィルム上の高度に多孔質の金属表面を得ることを可能にする。

本発明の説明における「アルミ」という用語は、その合金のみならず、純粹なアルミとしても解釈されるものであり、また「コンデンサ」という用語はアルミ電解コンデンサとして解釈されるものである。

コンデンサの寸法と重量を減少するためには、それらの比容量を増加させ、従ってアノードおよびカソードフィルムの比容量を増加させる必要がある。コンデンサの比容量はアノードフィルムの比容量によって制限される。

C_k がカソードの比容量であり、

C_a がアノードの比容量である場合、

$C_k > 10 \times C_a$ なる条件がコンデンサに対して満足されるべきであり、またアノードフィルムは比容量において 10 % 以上異なるようにする。

最近のアノードフィルムの比容量は、6.3vで $200 - 250 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ なる値に達する。それ故、カソードフィルムの比容量は、アノード容量の完全性を実現可能とするために、 $2000 - 2500 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 以下になるべきではない。商業的に利用できるカソードフィルムはこれらの要望を充足していない。

カソードフィルムの特異な特徴の完全な基本的手段は、

- カソードフィルム表面の面積の増加と、
- 導電性モードの変化によるフィルム-電解遷移層に生起する損失の減少と、
- コンデンサが動作する温度と対応する比容量の安定性の増加との範囲におけるカソード材料の侵食抵抗特性の増加である。

これらの手法の1つは、一般に、既知の技術的な解決法において使用されている。例えば、カソードフィルム表面の面積の増加によるカソード比容量の増加は、EPO公開第0272926号、IPC分類H01G9/04、1987年に開示されている。高い誘電体透磁率を有する誘電体被覆をフィルム上に形成することにより、または誘電体被覆の厚みを減少させることによるカソード容量の増加は、日本出願第3-77651号、IPC分類G9/04、1991年に開示されている。

従来の技術的な解決法は、チタン層をアルミフィルム（ベース）上に真空積層する方法によるコンデンサのカソードフィルムの製造を提供する。このベースの表面は、一般に、動作表面を増加させるために、それ以前にウエットまたはドライエッ칭されている。チタン積層は、不活性ガス雰囲気中で行われる。しかしながら、チタン被覆は真空チャンバから取り出されたときに大気中の酸素によって酸化され、チタン酸化層が形成される。この結果、経時に孔が埋まり、比容量が減少する。のみならず、容量安定性は低い。

電解コンデンサの小型化は、その特異パラメータ、中でも第1にフィルムの比容量の改善を必要とする。比容量増加の効果的な手法は、フィルム表面の面積の増加である。

米国特許第4546725号、IPC分類C23C13/10、1985年は、ストリップ上への多孔質被覆積層用の装置を開示している。この装置は蒸発器と、この蒸発器の上側に配置された円筒状の2つのローラを有し、ローラ間のストリップは蒸発器の垂直軸に対して鋭角になるよう配置される。

従来の装置では、フィルムに対する蒸気流の入射角は、0-80°の範囲で変化する。縮合の角度は可変であり、ストリップ上の金属カバーの構造は、カバー物質がチャンバ外の大気酸素によって酸化されると充填されてしまう、極めて顕微鏡的な孔に近い微細な粒構造を有する。カバーが小さく開いた孔、即ち小さな表面面積を有する結果、それを電解コンデンサのカソードまたはアノードとして使用することができない。

DDR特許第DD205,912号、IPC分類C23C13/10、19

83年に開示された多孔質表面を形成する装置は、その技術的要旨によって本発明に最も近いものと考えられる。それは、蒸発器と、ガイドと、および冷却円筒の形態をしていて蒸発器の上側に配置される偏向ローラとを有する。これらのローラを迂回するストリップは、偏向ローラ間の区画（適用部位）を有した多角形の線を形成する。

従来の装置は、ストリップ上に多孔質被覆を受け入れることを可能とするが、ストリップ上の蒸発した物質の傾斜した縮合は、大気、不純物および汚染のようなストリップに吸着された要因と、陰影効果と、熱的活性のための不十分な温度等の影響のために、被覆中の粒子間と同様に、被覆と基質の間に強い結合を提供しない。これらの要因は、基質上への鋭角な被覆積層にとって典型的である。これらは、原子間の強い化学的結合を得るために必要な活性と化学的相互作用のプロセスを減少させる。のみならず、冷たいストリップは下側のガイドローラ間の、集中加熱が発生する高温域部分に進入する。かくして、ガイドローラに沿ったストリップの自由な線形温度拡張は、ストリップとローラの間の十分な摩擦力によって防止される。摩擦力は、ローラとストリップの接触面積によって、あるいは真空中で増加した摩擦係数によって、更には巻取り時のフィルム張力によって決定される。この結果、ストリップの硬さは、自己平坦化（厚さ50mm以下、幅200mm以下のアルミフィルムからコンデンサフィルムを製造することが経済的に示唆される）にとって十分ではなくなり、ストリップ上にはひだが形成される。

従来の技術的な解決法は共通の欠点である、

- 低い多孔性と、
- ストリップ上のひだ形成と

を有する。

次の問題は、1つの発明の基礎を形成する。

- 蒸発器上側のストリップ移動の軌跡の変化が、フィルム中に最大に開いた孔を有し、かつストリップと多孔質被覆との良好な接着性を有する円柱構造を受け入れることを可能にする、ストリップ上への多孔質被覆の形成と、

－ 幅150mm以上のストリップ上へのひだの形成の防止と
である。

本発明の技術的な成果は、最大限に開いた孔を伴い、ストリップとの多孔質被覆との接着性が良く、ひだの形成を防止できる円柱構造被覆の製造である。

調整金属の多孔質被覆をフィルムの両側に積層することによるコンデンサフィルムの製造時に、最大被覆表面積は最大限開いた多孔性を有する円柱構造のフィルムの形成によって達成される。長い結晶粒の円柱構造と結晶塊（樹枝状結晶）の円柱構造は、顕著に開いた外側出口を有する樹枝状チャネル網の形態によって分離され、ある種のプロセスパラメータが観測される場合に、アルミフィルム上に形成され得る。第1に、縮合温度は、蒸発物質点の0.25-0.50の限界内に制限されるべきであり、またフィルムに対する蒸発流の入射角（蒸発中心とフィルム上の任意の点とを結ぶ直線と、この点におけるフィルムに対する垂線とのなす角）は、 $50 \pm 10^\circ$ に制限されるべきである。

それ故、本発明の追加的な技術的な成果は、最も開発された可能な表面と、電解質中の高い侵食抵抗と、カソード-電解質接合部での低い電気抵抗とを有するカソードフィルムの製造である。

この技術的な成果は、

- － 顕著に開いた外側出口を有する樹枝状チャネル網の形態の孔によって囲まれた凹凸を有する平均高さが2mkm以下の結晶粒および結晶塊（樹枝状結晶）を含んだ、アルミフィルム表面（ベース）上の多孔質チタン層と、
- － 表面上に凹凸を有する漏れ易い粒の集合した形態の窒化チタン層とを有する電解コンデンサのカソードフィルムの製造によって達成される。

アルミフィルム表面上のチタン多孔質層の厚みは平均で0.5-5.0mkmであり、また合計の多孔性は25-50%であり、更にチタン多孔質層の結晶粒および結晶塊上の凸部および凹部は平均で0.01-1.00mkmの高さを有している。

窒化チタン層の厚みは平均で0.05-3.00mkmであり、また窒化チタン粒は平均で0.01-1.00mkmのサイズを有し、更に粒の凹凸は平均で0.005-0.5mkmの高さを有する。ベース表面上のこのような構造は

、その表面上に先ずチタン多孔質層を一定に形成し、次いでその層を窒化チタン層によってカバーすることにより製造され得る。アルミフィルム上のチタン多孔質層は、蒸発器からのチタン電子ビーム蒸着と、それに続くフィルム上への蒸発流の縮合によって製造され得る。このフィルムは蒸発器の上方を300から700mm離れて連続的に移動し、蒸発流は入射角 $50 \pm 10^\circ$ でフィルム上に入射する。このときのチタン蒸発流の縮合速度は $0.1 - 1.0 \text{ mm/sec}$ であり、また真空チャンバの圧力は $0.01 - 0.50 \text{ Pa}$ であり、更に縮合温度は $300 - 550^\circ\text{C}$ である。窒化チタン層は、圧力 $0.01 - 0.5 \text{ Pa}$ の窒素またはアンモニア雰囲気中でのチタン電子ビーム蒸着法、およびそれに続くチタン多孔質層への縮合によってチタン多孔質層上に形成される。この間、ベースは蒸発器の上を連続して移動する。これはまた、圧力 $0.01 - 1.00 \text{ Pa}$ の窒素またはアンモニア雰囲気中でのチタン・ターゲット・カソード・スパッタ法（電気アーク、プラズマアーク、イオンープラズマおよびその他による）およびそれに続くチタン多孔質層への縮合によって形成される。この間、ベースはチタンターゲット付近の蒸発器の上を連続して移動する。

本発明の基本構成は図面によって明らかにされる。

図1は、アルミフィルム（ベース）上のチタン多孔質層の断面である。

図2は、図1の結晶の1つの断面である。

図3は、窒化チタン層がその上に積層されたチタン多孔質層の断面である。

図4は、粒状の窒化チタン層が積層された図3の結晶の1つの断面である。

図5は、カソードフィルム表面の顕微鏡写真である。

図6は、カソードフィルム断面の顕微鏡写真である。

カソードフィルムは、アルミフィルム（ベース）1と、その上に積層されたチタン多孔質層2とを有する（図1参照）。純度98%以上のAlを含むアルミフィルムがカソードフィルム製造用のベース1として使用される。ベース1の厚みは $10 - 30 \text{ mm}$ である。 10 mm 以下の厚みのフィルムの使用は機械的な強度によって制限され、また 30 mm 以上の厚みのフィルムの使用は経済的に推奨できない。チタン多孔質層2は、図2に示されるように、蒸発器の方向に

延びる樹枝状（円柱）構造を有した結晶粒3と結晶塊（図1および図5を参照）を含んでいる。結晶は高すぎると崩れるので、樹枝高さHは2mkmを越えるべきではない。結晶粒3と結晶塊4は、樹枝状のチャネル網の形態をした孔5によって分離される（図5参照）。一部の孔は、陰影効果によって自然に閉じたものに形成される。しかしながら、チタン多孔質層2の大半の孔5は、顕著に開いた外側の出口を有している。チタン多孔質層5の厚みは平均で0.5-5mkmである。アルミフィルムの被覆は、その厚みが0.5mkm以下であると連続しない。被覆膜厚が5mkm以上であると、チタン層は、内部ストレス（推奨される被覆膜厚は基質膜厚の15%を越えないことである）の影響により、またはフィルム巻取り時の曲げストレスの影響によって分割される。のみならず、閉じた孔は急激に増加し、また開いた孔は減少する。

結晶粒3と結晶塊4の表面は、孔5の内部表面と同様に、凸部6と凹部7（図2参照）によって覆われる。凸部と凹部は、チタン層2の表面にハニカム構造を形成して、合計多孔性を増加させる。チタン層2の凸部6と凹部7の高さは、窒化チタン層8（図3および図4を参照）の凸部10と凹部11の高さを、更に窒化チタン層8の多孔性を決定する。凸部6および凹部7の高さが0.01mkm以下であると、窒化チタン層8の多孔性は減少し、その高さが1mkm以上であるとほんの僅かだけ増加する。チタン多孔質層の結晶粒と結晶塊の凸部と凹部の推奨される高さは、0.01-1mkmの範囲にある。

窒化チタン層を製造する条件であるチタン層の合計多孔性は25-30%であり、かつそれらの孔は顕著に開いている。チタンは良好に蒸発する上、優れた接着性を有し、また耐侵食性および耐熱性を有し、電気化学的な機能においてアルミと互換性がある。しかしながら、チタンの電気的に高い比抵抗と、無数の非平衡酸化物の形成を伴う蒸発によるその容易な酸化性と、チタン多孔質層上に追加的な被覆を積層することを必要とする。

アルミフィルム（ベース）上のチタン多孔質層は、蒸発器からのチタン真空電子ビーム蒸着法（水冷るつぼ法）と、後続する蒸発流のフィルム上への縮合によって形成される。この間、フィルムは蒸発器の上方を移動する。蒸発物質の溶

融温度の0.2-0.5に等しい縮合温度と、0.01pa以下にならない真空チャンバの圧力が、最大に開いた多孔性の製造を伴う円柱構造のために推奨される。縮合温度が高いほど、樹枝はより厚くより多く集合する。圧力が高いほど、樹脂の集合は少なくなり、また被覆密度は低くなる。それ故、300-500°Cの範囲のチタン縮合温度と、0.01-0.50paの圧力と、0.1-1.0mm/secの縮合速度と、フィルムに対するチタン蒸発流の50±10°の入射角と、蒸発器と基質との間の300-700mmの距離とが推奨される。孔内が著しく充填された微細なサブミクロンの多孔質チタン被覆構造は、縮合温度が300°C以下の時に基質上に形成される。この温度が550°C以上になってアルミベースの溶融点に近づくと、フィルムは金属の強度を失う。チャンバ圧力が0.01pa以下になると、縮合温度は上昇し、また被覆構造が変化する。チャンバ圧力が0.5paより高くなると、縮合速度は基本的に減少し、多孔性は減少する。0.1mm/sec以下の縮合温度では、1.0mm/secより高い速度でのアルミフィルム上へのチタン縮合の実現が技術的に困難であるために、被覆形成の製造が不十分になる。ベースに対するチタン蒸発流の入射角が40°より小さい場合または70°より大きい場合は、カバーの多孔性は減少する。蒸発器と基質との間の距離が300mm以下であるとフィルムは加熱し、また500mm以上であるとプロセスの実効性が減少する。

窒化チタン層8はチタン多孔質層2の上に積層される(図3参照)。窒化チタン層8は、平均が0.01-1mmであるサイズbの漏れ易く集合した粒9(図4参照)によって構成される。窒化チタン層の厚みhは平均で0.05-3mmである。窒化チタン層の厚みが0.05mm以下であり、また粒のサイズが0.01mm以下であると、被覆の連続性を得ることが困難になる。窒化チタン層の厚みが3mm以上であったり、窒化チタン粒のサイズが1mm以上であると、カバーの多孔性は減少し、また強度特性は悪化する。窒化チタン層8の粒9上には、平均高さが0.05-0.5mmの凸部10と凹部11が存在して、カソードフィルムの実際の表面を増加している。凸部と凹部のサイズが0.005mm以下であると、電解質による表面の潤滑条件が悪化する。凸部の高さが0.5mm以上であると、凸部のピーカーは崩壊し、また被覆は不連続

になる。

チタン多孔質層表面上の窒化チタン層は、薄膜真空形成法、即ち積層法またはスパッタ法によって形成され得る。最初の場合は、窒化チタン層は、チタン蒸着工程と、チタン多孔質層を有して連続移動するアルミフィルム上への窒素またはアンモニア漏洩による蒸発相による後続の縮合工程で形成される。窒素はチタン中にかなり溶解し、含晶反応および窒化チタンの第2相によって特徴付けられるシステムを形成する。窒素またはアンモニアの圧力が0.01pa以下であると、小さな窒素密度のために窒化チタンは非数量的になり、その結果不安定になる。この圧力が0.5pa以上であると、層積層の速度が基本的に減少し、多孔性は減少する。

アルミフィルムのチタン多孔質層上への窒化チタンフィルム形成の他の推奨される変形は、0.01-1.0paの圧力の窒素またはアンモニア雰囲気中で、チタンターゲットの付近を連続的に移動するベース上に積層する、チタンターゲットのカソードスパッタ法である。特異なカソードスパッタ法として、電気アーク法、プラズマアーク法、またはイオンープラズマ法が推奨される。

窒化チタン層の積層時に、窒素またはアンモニアの圧力が推奨する範囲より低かったり高かったりすると、電極間ガスが弱くしかイオン化されず、スパッタ工程は失敗する。

電解コンデンサのカソードフィルムの動作層としての窒化チタンの使用は、第1に窒化チタン薄層の良好な電気的および物理的な特性によって規定される。アルミベースのチタン多孔質下層上に積層された窒化チタンは、コンデンサに使用される電解質としての改良された表面、良好な電気的および熱的伝導性、熱的安定性、優れた侵食安定性によって、また気質に対する高い接着性によって特徴付けられる。

この結果、窒化チタンがアルミフィルムの両側面に積層されたときには、カソードフィルムの比容量値は2000-3000m²/cm²に達する。このようなフィルムの表面および部分の顕微鏡写真が、図5および図8に示されている。

本発明の実施の特定モードは以下の通りである。

実施例 1

真空チャンバ中のチタン真空ビーム蒸着によって水冷された銅のるつぼから厚さ 20 mkm、純度 99.7% のアルミフィルム（ベース）上にチタン多孔質層が積層され、それから蒸発流がベースの両面に縮合された。このフィルムは速度 8.5 m/min で蒸発器上を連続的に移動し、フィルムに対するチタン蒸発流の入射角が 40° - 70° となり、また蒸発器との距離が 300 - 700 mm となるようにして、1 つのロールから他のロールに巻取られた。真空チャンバの圧力は 0.5 pa の水準に維持された。縮合速度は 300 °C であった。

上述した製造条件によってアルミフィルムの両面に積層されたチタン多孔質層は、0.5 mkm の厚みを有する。それは平均高さが 0.3 mkm である樹枝状の結晶粒および結晶塊と、平均高さが 0.1 mkm である凸部および凹部と、樹枝に接し且つ顕著に開いた外側の出口を有するチャネル状の孔とを含んでいる。この層の合計多孔性は 25% である。

その後、圧力 0.01 pa の窒素雰囲気の真空チャンバ内において、両面が多孔質チタンで被覆されたアルミフィルム上に、チタン・ターゲット・スパッタ法によって窒化チタンが積層され、続いてチタン多孔質層表面上に沈殿された。アルミフィルムは、チタンターゲットの付近を 100 mm 離れて速度 0.2 M/mi n で連続して移動した。

フィルムの両面に窒化チタンを積層するために、2 つのターゲットが使用された。この結果、厚さが 0.05 mkm であり、また漏れ易く集合した粒の平均サイズが 0.01 mkm であり、更にそれらの上の凸部と凹部の平均高さが 0.005 mkm である窒化チタン層（フィルムの両面上の）が得られた。

実施例 2

真空チャンバ内のチタン電子ビーム蒸着法によって、水冷された銅のるつぼ（蒸発器）からのチタン多孔質層が、厚み 30 mkm、純度 99.3% のアルミフィルム上に積層され、次いでベースの両面に蒸発流が縮合された。このフィル

ムは速度 7.0 m/min で蒸発器上を連続的に移動し、フィルムに対するチタ

ン蒸発流の入射角が $40 - 70^\circ$ となり、また蒸発器との距離が $300 - 700$ mmとなるようにして、1つのロールから他のロールに巻取られた。真空チャンバの圧力は 0.15 Pa の水準に維持された。縮合速度は 0.45 m km/sec であり、また縮合温度は 420°C であった。

上述した製造条件によってアルミフィルムの両面に積層されたチタン多孔質層は、 3.0 m km の厚みを有する。それは平均高さが 1.8 m km である樹枝状の結晶粒および結晶塊と、平均高さが 0.3 m km である凸部および凹部と、樹枝に接し且つ顕著に開いた外側の出口を有するチャネル状の孔とを含んでいる。この層の合計多孔性は 50% である。

その後、圧力 0.15 Pa のアンモニア霧囲気の真空チャンバ内において、両面が多孔質チタンで被覆されたアルミフィルム上に、チタン電子ビーム蒸着法によって窒化チタンが積層され、続いてチタン多孔質層表面上に縮合された。アルミフィルムは、蒸発器の上を速度 7.0 M/m in で連続して移動した。

この結果、厚さが 2.0 m km であり、また漏れ易く集合した粒の平均サイズが 0.5 m km であり、更にそれらの上の凸部と凹部の平均高さが 0.15 m km である窒化チタン層（フィルムの両面上の）が得られた。

実施例 3

真空チャンバ内のチタン電子ビーム蒸着法によって、水冷された銅のるっぽ（蒸発器）からのチタン多孔質層が、厚み 30 m km 、純度 98.0% のアルミフィルム上に積層され、次いでベースの両面に蒸発流が縮合された。このフィルムは速度 8.5 m/m in で蒸発器上を連続的に移動し、フィルムに対するチタン蒸発流の入射角が $50 \pm 10^\circ$ となり、また蒸発器との距離が $300 - 700$ mmとなるようにして、1つのロールから他のロールに巻取られた。真空チャンバの圧力は 0.01 Pa の水準に維持された。縮合速度は 1.0 m km/sec であり、また縮合温度は 530°C であった。

上述した製造条件によってアルミフィルムの両面に積層されたチタン多孔質層は、 5.0 m km の厚みを有する。それは平均高さが 2.0 m km である樹枝

状の結晶粒および結晶塊と、平均高さが 1.0 m km である凸部および凹部と、

樹枝に接し且つ顯著に開いた外側の出口を有するチャネル状の孔とを含んでいる。この層の合計多孔性は37%である。

その後、圧力1paの窒素雰囲気の真空チャンバ内において、両面が多孔質チタンで被覆されたアルミフィルム上に、チタン・ターゲット・スパッタのプラズマアーク法によって窒化チタンが積層され、続いてチタン多孔質層表面上に縮合された。アルミフィルムは、チタンターゲットの付近を50mm離れて速度0.5m/minで連続して移動した。フィルムの両面に窒化チタンを積層するために、2つのターゲットが使用された。

この結果、厚さが3.0mmであり、また漏れ易く集合した粒の平均サイズが1.0mmであり、更にそれらの上の凸部と凹部の平均高さが0.5mmである窒化チタン層（フィルムの両面上の）が得られた。

実施例1-3で製造されたカソードフィルムの容量が、 $15\Omega/cm$ の比抵抗を有するアジピン酸アンモニウムの10%溶液中において、温度30℃、周波数100Hzで測定された。測定結果は、類似物と比較して以下の表に与えられている。

比容量の安定性を判定するために、このカソードフィルムは純水中で6時間煮沸され、水和作用が試験された。

電解コンデンサの製造におけるこのカソードフィルムとその準備方法の使用は、カソード、アノード、コンデンサ紙の消費を低減し、またコンデンサの寸法と重量を減少し、更にそれらの特異な電気的特性を増加させる。

番号	製造方法	膜厚 (mkm)	比容量 (mkF/cm ²)
1	実施例1	20	1300
2	実施例2	30	2600
3	実施例3	30	1900
4	欧洲特許出願第 0272926	40	1250

多孔質被覆を増加させるための装置は、蒸発器と、ガイド（上側および下側）ローラと、冷却円筒の形状に製造され、蒸発器の上側に配置される偏向ローラとを備える。この偏向ローラは、このローラの周りで曲がるストリップがガイドローラ間に介在する区画（形成部分）を有する多角形の線を形成するように配置される。上側ガイドローラ間のフィルム部分は、蒸発器の中心とこれらの部分の任意の点を結ぶ直線が、この点に与えられた垂線に対し $40 - 60^\circ$ の角をなすように、蒸発器上に配置される。下側ガイドローラ間のフィルム部分は、蒸発器の中心とこれらの部分の任意の点を結ぶ直線が、この点に与えられた垂線に対し $0 - 10^\circ$ の角をなすように、蒸発器の上方に配置される。下側ガイドローラにはローラの円筒表面上にヘリンボン様の溝が形成されている。

このローラのレイアウトは、最大限開いた多孔性とフィルムに対する被覆の接着性とを有した円柱構造の形成によって、多孔質フィルムカバー表面の増加が達成され得るという技術的な成果を与える。ローラは、冷却された円筒の形態に

製造され、ストリップが特定の多角形の軌跡に沿って移動するように、蒸発器の

上側に配置される。かくして、蒸発器からの金属蒸発流の縮合角度は $0 - 10^{\circ}$ になる。これらの条件で、縮合温度は蒸発金属の溶融点の0.5以上になり、またカバーと気質の原子間の熱的活性と化学的相互作用はフィルム上で活性になり、更に強い化学的結合が原子間に確立され、フィルムに対するカバーの良好な接着が提供される。薄い接着性の下層が、フィルムのこれらの部分に積層される。上側ガイドローラ間のフィルム部分は、蒸発流が $40 - 80^{\circ}$ の鋭角で接着性の下層上に縮合されるように配置される。縮合温度は蒸発金属の溶融点の0.25-0.5であり、これは傾斜した縮合との組み合わせで、顕著に開いた外側の出口を有した樹枝状チャネル網によって囲まれた長い結晶（樹枝状結晶）の円柱構造を有する高度に多孔質の層を提供する。高度に多孔質のカバー層は、所要の厚みと最大の表面積を有するこれらの部分の上に引き続き製造され得る。

蒸発器の上側で、ストリップに対する金属蒸発流の直接縮合域に配置された下側ガイドローラのレイアウトは、幅広のストリップにひだが形成されることを防止する。円筒表面にヘリンボン様の溝を有するこれらローラの製造は、ストリップの巻き取り時にヘリンボン様の溝の中心から周辺にかけて起こるストリップの張力成分に対して、ストリップをその中央から端まで平坦にすること可能にする。

この装置の作用が図7及び図8を参照して説明される。連続移動するストリップの両面に多孔質被覆を形成する装置の図が図7に示されている。円筒表面上にヘリンボン様の溝を有する2つの下側ローラが図8に2つの投影法で示されている。

この装置（図7参照）は、真空チャンバ（図には示されていない）と、蒸発器9と、上側ガイドローラ10と、下側ガイドローラ11と、偏向ローラ12と、リールアウト軸13と、リールアップ軸14と、複数のローラ15とを備える。ガイドローラ10, 11と偏向ローラ12は、冷却された円筒の形態に形成され、そして蒸発器9の上側に配置される。ストリップ17は、ガイドローラ10, 11と偏向ローラ12の周りで曲がって、ストリップの区画17, 18, 19, 20および区画21, 22, 23, 24を有した多角形の線を形成する。この

ストリップの最後の区画は、蒸発器9の垂直軸に関して最初の区画と対称的である。かくして、蒸発器9の中心から区画17および20の任意の点を通る直線は、この点を通る垂線に対して $\alpha = 0 - 10^\circ$ の角度を形成する。特に、直線OAと区画ABの点Aを通る垂線とのなす角度 α は $\alpha = 10^\circ$ となる。蒸発器9の中心から区画18, 19, 20, 22, 23および24の任意の点を通る直線は、この点を通る垂線に対して $\beta = 40 - 60^\circ$ の角度を形成する。それ故、直線OCと区画CDの点Cを通る垂線とのなす角度は $\beta = 40^\circ$ となり、また直線ODと区画CDの点Dを通る垂線とのなす角度は $\beta = 60^\circ$ となる。区画17および21を形成する下側ガイドローラ11には、その円筒表面(図8参照)上にヘリンボン様の溝25が形成されている。ストリップ16の区画は、ローラ11間の区画17の周りを曲がる。ストリップの張力F_Hは、ストリップ16の巻き取り時に、ストリップ16の区画17に作用する。この張力F_Hは、垂直成分F_hと、ヘリンボン様の溝に沿う方向の軸成分F_aとを有する。

この装置は次のように動作する。

この装置(図7参照)の真空チャンバ(図示せず)内に配置された蒸発器9は、加熱(例えば、電子ビーム加熱による)の影響下で、蒸発器9の半球上全体に拡散する金属蒸発流を発生する。ストリップ16は、リールアウト軸13から下側ガイドローラ11、上側ガイドローラ10、偏向ローラ12、およびローラ15を通して、リールアップ軸14に連続的に巻き取られる。コールド・ストリップ16はリールアウト軸13から冷却されたローラ11間の区画17の積層域に達する。蒸発器9からの金属蒸気は、ストリップ上に接着下層を受け入れることを可能にするための 0° から 10° の縮合角度の区画17で縮合される。下側ガイドローラ11の円筒表面上のヘリンボン様の溝25に起因するストリップ張力F_HのF_a成分(図8参照)よって、ストリップ16はその中央部から端部まで平坦化される。その後、ストリップ16はローラ12上で冷却され、区画18, 19, 20の積層域に達する。ここでは、蒸発器9からの蒸気が 40° から 60° の縮合角度で縮合される。これらの区画では、ローラ12による加熱防止用の中間的な冷却を受けながら、高い強度の被覆が引き続き積層される。更に、ストリップ16は、ローラ15を通してストリップ16の他面に被覆積層する区域

に達する。この区域におけるストリップ16の移動軌跡と連続した層形成は、上述したものと類似している。ローラ12で冷却された後に、ストリップ16はリールアップ軸14で巻き取られる。

【図1】

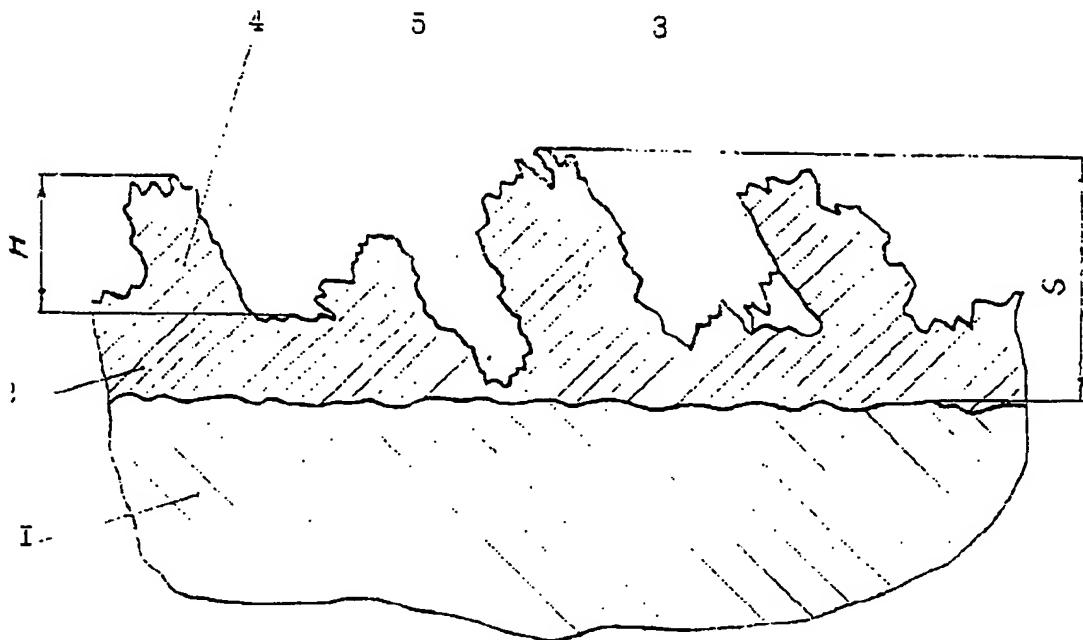


FIG.1

【図2】

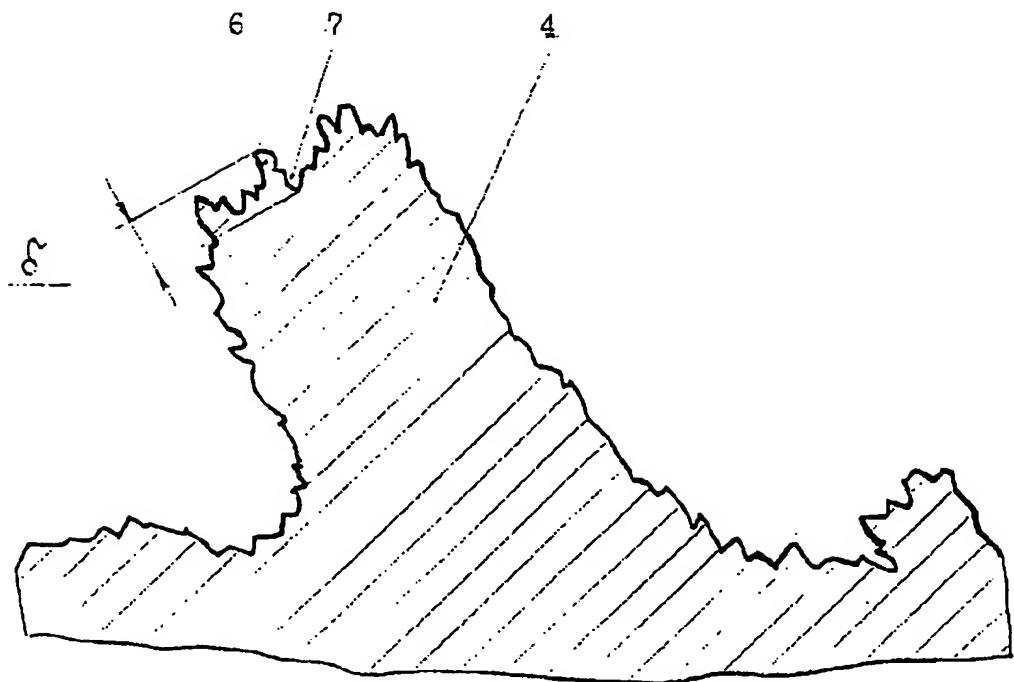


FIG.2

【図3】

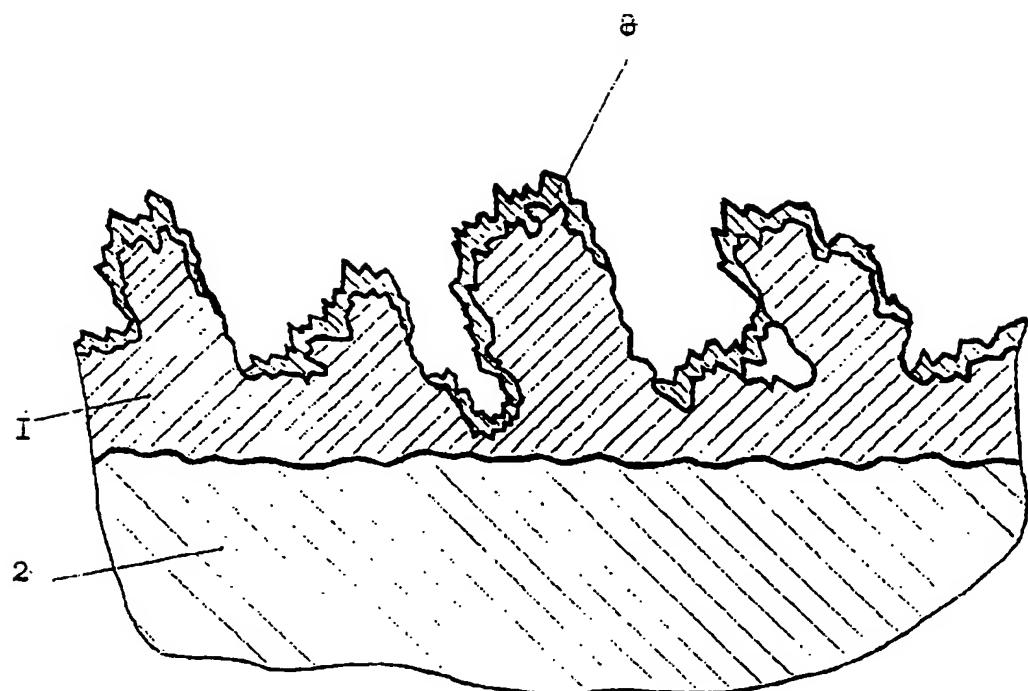


FIG.3

【図4】

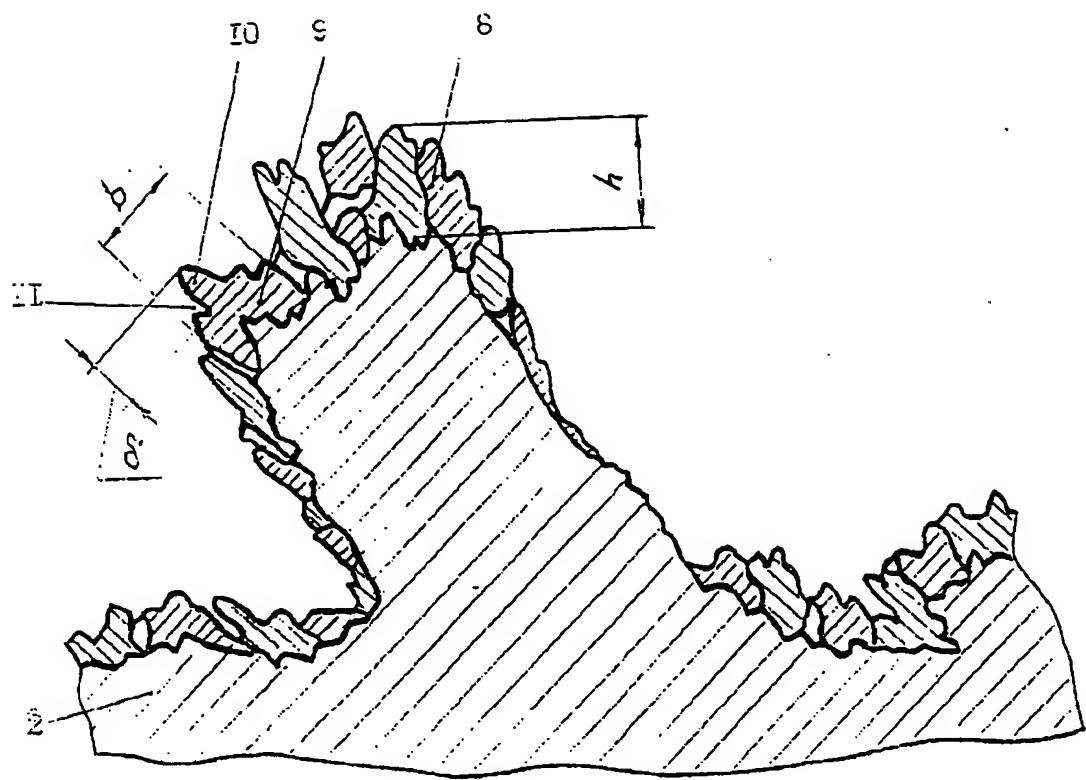


FIG.4

(22)

特表2000-509101

【図5】

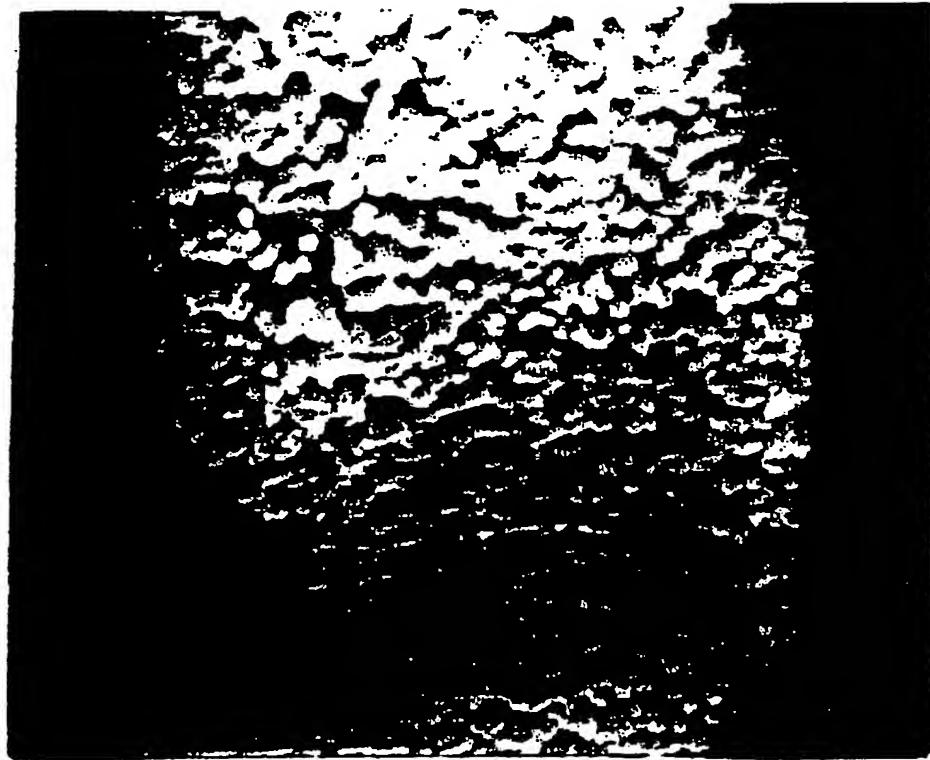


FIG.5

BEST AVAILABLE COPY

(23)

特表2000-509101

【図6】

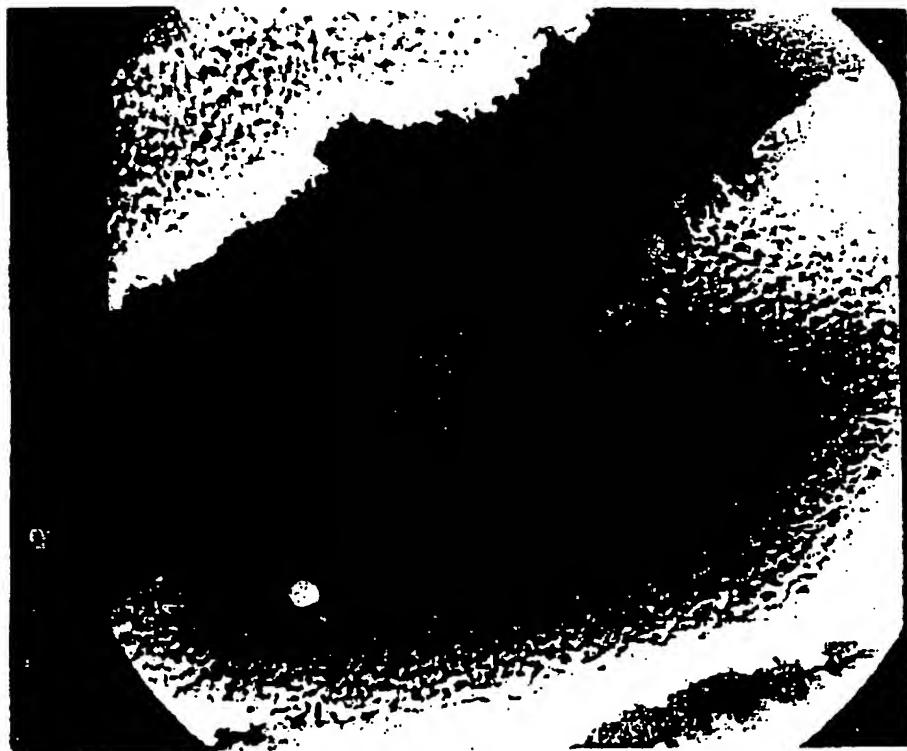


FIG.6

BEST AVAILABLE COPY

【図7】

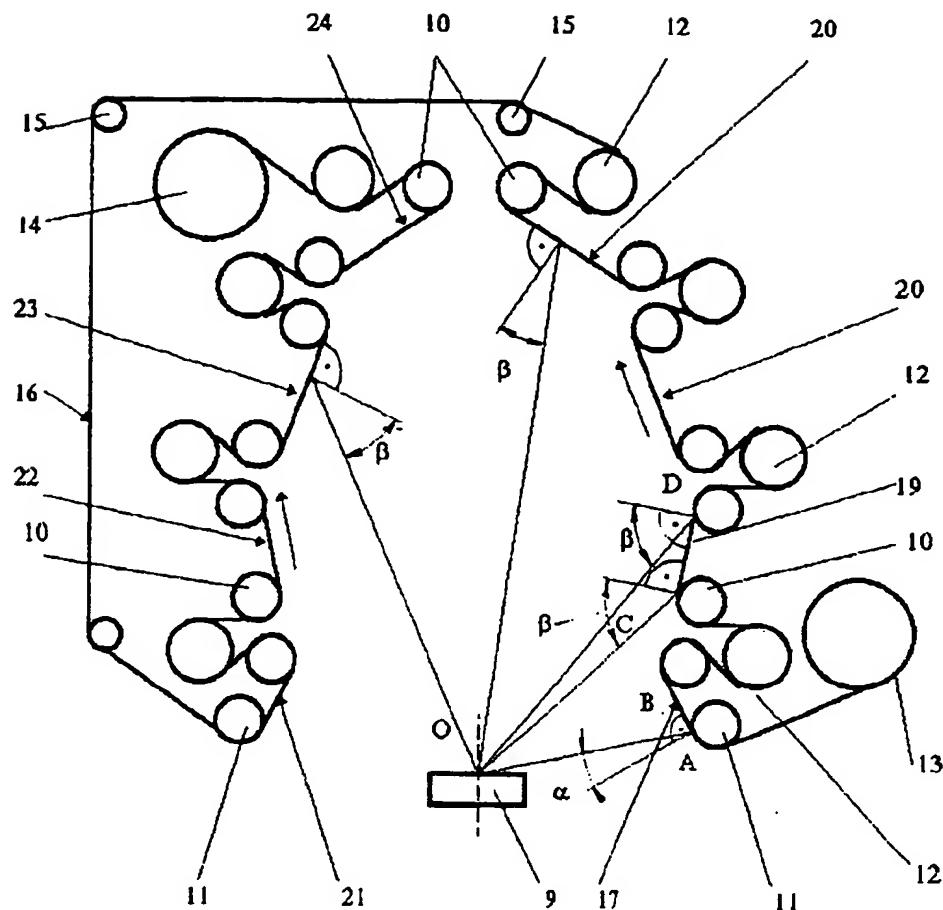


FIG.7

【図8】

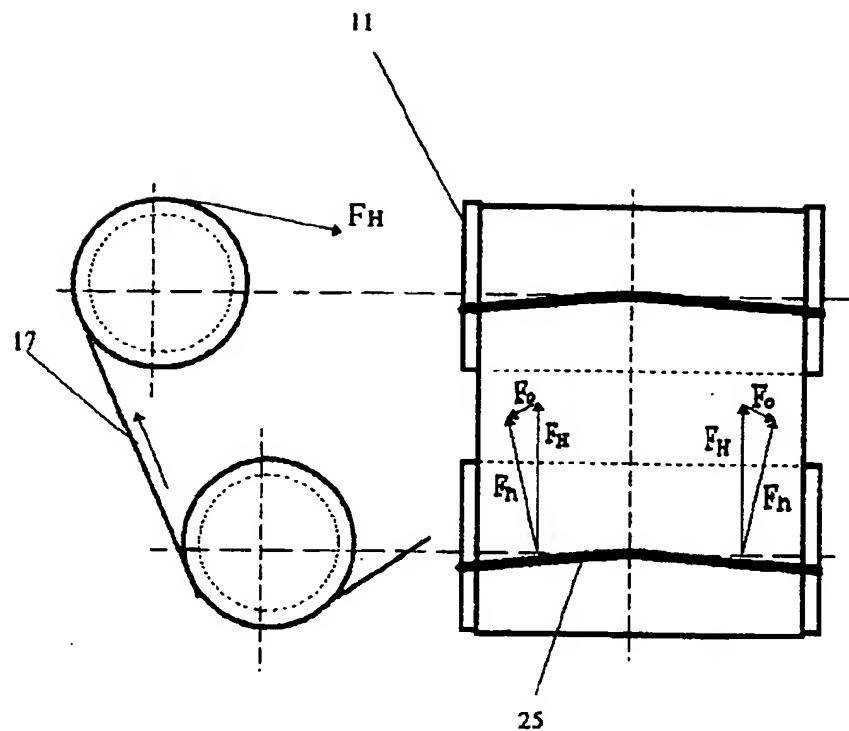


FIG.8

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 96/00104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>IPC 6: C23C 14/56, H01G 9/045, 9/058 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</p> <p>IPC 6: C23C 17/22, 14/56, H01G 9/04, 9/045, 9/058 IPC 3: C23C 13/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0272926 (SHOWA ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA), 29 June 1988 (29.06.88)	1, 2, 5, 6
A	GB, A, 2083840 (FUJI PHOTO FILM CO LTD.), 31 March 1982 (31.03.82), the abstract, page 2, column 1, lines 20-60	3-4
A	WO, A1, 89/01230 MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO LTD.) 9 February 1983 (09.02.83), the abstract, the claims, fig. 2-4, 6	1, 2, 3, 5
A	DE, A1, 3210420 (SIEMENS AG), 22 February 1983 (22.02.83)	5-6
A	EP, A1, 0672762 (GALILEO VACUUM TEC S.p.A.), 20 September 1995 (20.09.95), column 3 of the description, the claims, fig.1-3	3
A	SU, A, 364689 (G.S. BOBROVNICHY et al), 2 March 1973 (02.03.73), column 4 of the description, the claims, fig.1-2	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 30 October 1996 (30.10.96)	Date of mailing of the international search report 18 November 1996 (30.11.96)	
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 96/00104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, A, 451135 (Y.P. KUZNETSOV et al), 23 June 1975 (23.06.75)	5
A	SU, A, 546026 (LENINGRADSKY POLITEKNICHESKY INSTITUT) 5 April 1977 (05.04.77)	5

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), EA(AM, AZ, BY
, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AU, BG
, BR, CA, CN, CZ, DE, GB, JP, KR,
MX, NO, NZ, SG, SI, UA, US

(72)発明者 コシェルフスキイ, ピクトル, ファディー
ビッチ
ウクライナ 280016 クメルニトスキイ
ユーエル, コトビットスコゴ 9/1-5

特表2000-509101

【正誤表】

【公表番号】

特表平11-508792

特表2000-509101 (P2000-509101A)

正誤表 (公表特許)

(平成12年10月10日(2000.10.10)発行)

公表番号	分類 識別記号	箇所	誤	正
平11-508792	A61B 5/14	出願人住所	アメリカ合衆国 ペンシル ベニア州 グランドワイン メイブルヒルロード 1 41	アメリカ合衆国 ペンシル ベニア州 グラドワイン メイブルヒルロード 14 1
2000-509101	C23C 14/56	出願人名称 住所	ザクトリー アクティオネ ルノエ オブシエストボ “ロス リミテッド” ロシア共和国 12531 9 モスクワ アビアツィ オンヌイ d. 5	ザクトリー アクティネル ノー オブシエストフ “エスケーピー “アイエ スティーアールエー” ロシア共和国 10914 7 モスクワ ユーエル、 マルクシストカスヤ3-3